云 南 植 物 研 究 4(3): 307—311, 1982
Acta Botanica Yunnanica

杉科树脂成分的研究

Ⅰ. 米德杉木树脂的倍半萜及二萜物质

丁靖垲(中国科学院昆明植物研究所)
刘和林(四川省林科所)
濮全龙(广西医药研究所)

米德杉木(*Cunninghamia unicanaliculata* var. *pyramidalis* D. Y. Wang et H. L. Liu)为四川林科所发现的杉木属新种德昌杉木的一新变种,本文报道其化学成分,为探讨种间的演变与化学成分的关系提供依据。

本实验所用树脂采于四川省德昌县,从树干上割皮收集(树脂若不即时处理,各成分含量发生显著变化)。新鲜树脂为乳白色粘稠状液体,以丙酮溶解,除去大量不溶物,减压回收丙酮,得油水混合液体,冷却后用乙醚抽提,抽提液用无水硫酸钠干燥,回收乙醚后的残留物再以石油醚处理,得可溶于石油醚的胶状物。

脂溶性抽提物,经气相色谱分析,除显示α-蒎烯、柠檬烯等单萜成分外,尚有八个主要色谱峰。我们用硅胶、氧化铝(上海市五四农场化学试剂厂出品)、及含7.5%硝酸银的硅胶、氧化铝柱反复层析,洗脱剂均先用石油醚(60—90°C,重蒸)继用石油醚-乙醚(95:5, 90:10, 80:20),将八个化合物逐一分离,经鉴定为:α-丁香烯(α-caryophylene)(Ⅰ),β-芹子烯(β-selinene)(Ⅱ),海松-8,15-二烯(pimara-8, 15-dinene)(Ⅲ),反式-泪柏烯(trans-biformene)(Ⅳ),海松醛(pimaradineal)(Ⅴ),海松醇(pimaranotl)(Ⅵ),反式-刺柏醇(trans-communol)(Ⅶ)及反式-刺柏酸(trans-communic acid)(Ⅷ)。

刺柏酸前人[8,9,10]是通过制备成盐或甲酯来鉴定,测定熔点的纯品也是先制成钠盐分离,再经酸化后得到[7]。我们是直接从树脂分离获得。

海松-8,15-二烯、海松醛及海松醇文献记载[3,4]为人工合成,尚未查到天然存在。

各化合物首先用层析方法进行分离,以气相色谱检查分离纯度。纯品通过测定红外、紫外、核磁共振及其他物理常数来确定其结构,最后又做色谱/质谱测定肯定他们的化学组成。

本文于1982年3月17日收到。

(Ⅰ)

(Ⅱ)

(Ⅲ) $R=CH_3$
(Ⅴ) $R=CHO$
(Ⅵ) $R=CH_2OH$

(Ⅳ) $R=CH_3$
(Ⅶ) $R=CH_2OH$
(Ⅷ) $R=COOH$

α-丁香烯（Ⅰ）：从石油醚洗脱部分得到。无色油状液体。$[\alpha]_D^{22}+1.9°$（氯仿，C，4.22）。IR ν_{max}^{film} cm^{-1}: 3080, 1775, 1635, 885 ($>C=CH_2$) 1380, 1365 ($>C<^{CH_3}_{CH_3}$)。^1H NMR δ：0.95, 0.95（共6H, s, $=C<^{CH_3}_{CH_3}$），1.60（3H, s, $\geqslant C—CH_3$），4.84, 4.95 (2H, bs, $=CH_2$)，5.31 (1H, m)。MS m/e: 204 (M^+)，189, 161, 133, 107, 93（基峰），81, 69, 55。以上数据与α-丁香烯一致[1]。

β-芹子烯（Ⅱ）：从石油醚洗脱部分分得。无色油状液体。$[\alpha]_D^{22}+18.2°$（氯仿，C，0.33）。IR ν_{max}^{film} cm^{-1}: 3080, 1775, 1650, 890。^1H NMR δ：0.80 (3H, s, $—CH_3$)，1.70 (3H, s, $C=C—CH_3$)，5.29, 4.70（共4H, $2\times=CH_2$）。MS m/e: 204 (M^+)，189, 175, 161, 147, 133, 121, 107, 105, 93, 81, 67, 55。其IR, MS及^1HNMR与β-芹子烯一致[2]。

海松-8，15-二烯（Ⅲ）：石油醚洗出物，冰箱放置结晶，后石油醚重结晶，mp 38—40°C。$[\alpha]_D^{22}+82.4°$（氯仿，C，1.28）。UV λ_{max}^{EtOH}：207nm。IR ν_{max}^{film} cm^{-1}: 3080, 1639, 995, 910,（$—CH=CH_2$），1660, 839（三取代双键），1380, 1365 ($>C<^{CH_3}_{CH_3}$)。^1H NMR δ：0.84, 0.88, 0.97（共12H, s, $4\times$-CH_3），5.19 ($W_{\frac{1}{2}}=9$ cps, $>C=CH$) 5.75, 4.88, 4.84（各1H, $J_{AB}=10Hz$, $J_{AC}=17Hz$, $J_{BC}=2Hz$, ${}_{H_A}>C=C<^{H_B}_{H_C}$），2.21（1H, C_9-H）。MS m/e: 272 (M^+)，257（强峰），230, 187, 176, 161, 137, 119, 105, 95, 69。从IR及^1H NMR数据，特别由${}_{H}>C=C<^{H}_{H}$及C_{14}-H的峰形结构、耦合情况和化学位移来判断[3,4,5]该化合为海松-8，15-二烯。

海松醛（Ⅴ）：自乙醚-石油醚（5：95）洗脱部分再经 G. R. T 试剂（Girard's Reagent T）处理纯化得到。油状液体。$[\alpha]_D^{22}+85.1°$（氯仿，C，0.094）。IR $\nu_{max}^{film}\,cm^{-1}$：3078，1640，910（$CH=CH_2$），1665，838，（$>C=\overset{|}{C}H$），2680，1728（-CHO）。$^1H$ NMR δ：0.97，1.01，1.08，（各3H，s，3×-CH_3）5.19（$W_{\frac{1}{2}}=$ 9 cps，-$CH=C<$）5.75，4.88，4.84（各1H，$J_{AB}=10Hz$，$J_{AC}=17Hz$，$J_{BC}=2Hz$，$\underset{H_A}{}>C=C<\substack{H_C\\H_B}$）9.24（1H，s，-CHO）。MS m/e：286（M^+），271，257，243，215，187，161，133，105，95，81。化合物Ⅴ与Ⅲ比较，多一醛基，少一甲基，推断为海松醛。

海松醇（Ⅵ）：室温为油状液体，置冰箱中可以结晶。$[\alpha]_D^{22}+98.9°$（氯仿，C，1.25）。MS m/e：288（M^+），273，257，230，187，161，135，119，105，81。化合物Ⅵ与Ⅴ比较，区别在于其 IR $\nu_{max}^{film}\,cm^{-1}$：3350，1040；$^1H$ NMR δ：3.15，3.42（2H，AB系统，J＝11Hz，-$C\underline{H}_2OH$）显示有伯醇存在，醛基信号消失，三个甲基δ值为0.79，0.97，0.99，4位上角甲基的δ值由1.08（Ⅴ）移向高场至0.79，显然是由于-CH_2OH取代了-CHO所致。因此，Ⅵ应为海松醇[5]。

反式-刺柏酸(Ⅷ)：石油醚-乙醚洗脱部分，石油醚重结晶，mp 120—122°C。可溶于2*N* NaOH溶液。$[\alpha]_D^{14}+40.9°$（氯仿，C，0.78）。元素分析：$C_{20}H_{30}O_2$ 计算值（%）C，79.47，H，9.93。实验值（%）C，79.57，H，9.96。UV λ_{max}^{EtOH}：232 nm（ε 28000）。IR $\nu_{max}^{KBr}\,cm^{-1}$：3430，1687，1405，1278，945（-COOH）1605（—C＝C—C＝C—），1790，1640，890，990，905（$C=CH_2$）。^1H NMR δ：10.30（1H，-COOH），6.33（J＝17，10Hz，—CH—CH_2），5.41（1H，—CH＝C—）5.03，4.08（2H，J＝10Hz，J＝17Hz，—$CH=C\underline{H}_2$），4.82，4.48（2H，＝CH_2）1.75，1.17，0.76（3H×3，3×-CH_3）。MS m/e：302（M^+），287，246，231，175，147，135，121，105，81。以上数据显示化合物Ⅷ为反式-刺柏酸[6,7,8,9,10]。

反式-刺柏醇（Ⅶ）：自石油醚-乙醚（80：20）洗脱部分得到，室温为粘稠状液体，置冰箱中可结晶。$[\alpha]_D^{22}+36.2°$（氯仿，C，0.88）。MS m/e：288（M^+），273，257，207，175，147，135，95，81。化合物Ⅶ测定了 IR、UV及^1H NMR谱，与刺柏酸比较，在 IR 谱中，有3250，1035 cm^{-1}吸收峰（伯醇），而-COOH吸收峰消失。在1H NMR谱中，出现了δ 3.10，3.34（2H，AB系统，J＝11Hz，-$C\underline{H}_2OH$）峰，而δ 10.30峰消失，C_4角甲基，由δ 1.17（Ⅷ）向高移场动到δ 0.99，这显然是与之相连的-COOH换成了-CH_2OH，减弱了去屏蔽作用的结果。由此可知，化合物Ⅶ应是反式-刺柏醇[9]。

反式-泪柏烯（Ⅳ）：自石油冲洗部分得到，油状液体。$[\alpha]_D^{22}+42.6°$（氯仿，C，0.33）。MS m/e：272（M^+），257，216，191，135，95，81。其UV，^1H NMR谱

与刺柏酸、刺柏醇基本一致，在^1H NMR谱中，多了一个δ0.81 (3H, s, $-CH_3$)峰，而-COOH，$-CH_2OH$峰消失。IR ν_{max}^{film} cm^{-1}：1606 (—C=C—C=C—)，3079，1780，1642，888（环外双键）990（>C=CH_2）1388，1366（>C<$^{CH_3}_{CH_3}$）。以上数据显示化合物Ⅳ应为反式-泪柏烯[6]。

本研究采用IR-450型红外分光光度计测定红外光谱；UV-210A型分光光度计测定紫外光谱；WH-90波谱仪测定核磁共振，以$CDCl_3$为溶剂，TMS为内标；色谱/质谱联用为MAT-311仪测定，5%SE-30柱，180—230°C，8°C/min程序升温，进样度240°C，氦气流量18ml/min。

致谢：本研究工作在周俊同志指导下进行，杨仁洲同志参加定稿，易元芬、秦润保、雷泽摸同志参加提取分离工作，在此一并致谢。

参 考 文 献

〔1〕 Japan Perfumery and Flauouring Association, 1973: Spectrol Atlas of Terpenes and the Related, Compouds, 38—39.

〔2〕 ibid, 202—203.

〔3〕 E. Wenkert etc, 1965: The Proton Magnetic Resonance Spectral Characteristics of Tricyclic Substances, J. O. C. 30: 713—722.

〔4〕 R. E. Iceland etc, 1963: Experiments Directed toward the Synthesis of Terpenes, Ⅳ. The Synthesis of (±)- Sandaracopimaradinene and (±)-pimaradiene. J. O. C. 28: 6—16.

〔5〕 E. Wenkert etc, 1961: The stereochemistry of Rimuene, J. A. C. S. 83: 998—1000.

〔6〕 R. M. Carman etc, 1961: J. C. S. ? :2187.

〔7〕 N. Narasimhachari etc, 1961. The Chemical Composition of the Wood and Bark extractives of Juniperus horizontalis Moench Canada. J. Chem. 39: 2572—2581.

〔8〕 V. P. Auya etc, 1961: Chemistry of the Natural order Cupressales-41. the structure and stereochemistry of Communic acid, Tetrahedron, 16: 255—263.

〔9〕 B. R. Thomas, 1966: The Chemistry of the Order Araucariales Part 4. The Bled Resins of Agathis australis, Acta. Chem. Scand, 20: 1074—1081.

〔10〕 T. Norin, 1965: The Configuration of Communic Acid, Acta. Chem. Scand. 19: 1020—1021.

STUDIES ON THE RESIN CONSTITUENTS OF TAXODIACEAE

I. SESQUITERPENE AND DITERPENE COMPONENTS OF THE RESIN FROM CUNNINGHAMIA UNICANALICULATA VAR. PYRAMIDALIS

Ding Tingkai (*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)
Liu Helin (*Sichuan Institute of Forestry*)
Pu Quanlong (*Institute of Medical and Pharmaceutical Science of Guangxi, Nanning*)

This paper reports the chemical constituents of the resin from *Cunninghamia unicanaliculata* var. *pyramidalis*.

On the basis of the observation made on GC and TLC, we found the resin contains more than ten components, two of them are monoterpenes (α-pinene and limonene). The other eight components were isolated from petroleum ether extract of resin. By spectroscopic data (UV, IR, NMR and GC/MS) the eight compounds were identified as α-caryophylene (Ⅰ), β-selinene (Ⅱ), pimara-8, 15-dinene (Ⅲ), trans-biformene (Ⅳ), pimaradienol (Ⅴ), pimaranol (Ⅵ), trans-communol (Ⅶ), and trans-communic acid (Ⅷ), respectively.